

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Bd., S. 177—180

Aufsatzteil

17. Juli 1917

Eine häufige Fehlerquelle bei Generatorgasanalysen.

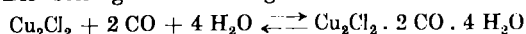
VON ALFRED KROPF,

Assistent im chem. Laboratorium der Poldihütte, Tiegelgußstahlfabrik,
Kladno, Böhmen.
(Eingeg. 4./6. 1917.)

In der Chem.-Ztg. Nr. 57 vom 10./5. 1916, S. 412, veröffentlicht Fritz Hoffmann eine Abhandlung unter dieser Überschrift, in welcher er, nach Anführung verschiedener Mängel der Kohlenoxydgasabsorption mit Kupferchlorürlösung, vorschlägt, die indirekte Analyse der gleichzeitigen Verbrennung von CO, CH₄ und H₂ und nachheriger Berechnung der Werte aus Kontraktion, gebildeter CO₂ und überschüssigen Sauerstoffes, statt der absorptiometrischen Bestimmung des CO mit Kupferchlorürlösung und folgender Verbrennung des CH₄ und H₂, zu verwenden. Der Aufsatz mag die Anregung zu folgender kritischer Ausführung über einige Gasanalysemethoden, insbesondere über jene der CO-Bestimmung gewesen sein.

Die Absorption des CO von Gasgemischen mittels Kupferchlorürlösung war schon Gegenstand vieler Erörterungen gewesen, es sei hier nur auf die analytischen Lehrbücher, welche das Kapitel „Gasanalysen“ mitbehandeln, und besonders auf die Spezialbücher verwiesen. Die Genauigkeit der Absorption wird von der labilen Bindung des CO an Cu₂Cl₂, von dem Gaslösungsvermögen der Cu₂Cl₂-Lösung und von der Ammoniakdampfspannung bei Anwendung der ammoniakalischen Lösung abhängig gemacht.

Die Gleichgewichtseinstellung



verhindert die vollständige Absorption des Kohlenoxyds.

Mit einer freies Ammoniak enthaltenden Kupferchlorürlösung kann man nach den Angaben Drehschmidts den größten Teil des angelagerten CO oxydieren,

$\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CO} + 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Cu} + 2\text{NH}_4\text{Cl} + (\text{NH}_4)_2(\text{COO})_2$,
wodurch obige Gleichgewichtseinstellung je nach dem Oxydationsgrad mehr oder weniger behoben werden kann. Die unvollständige Absorption des CO bei oftmaligem Gebrauch der Cu₂Cl₂-Lösung kann nach dem Vorschlage Drehschmidts noch dadurch behoben werden, daß man neben einer gebrauchten älteren ammoniakalischen Cu₂Cl₂-Lösung eine frische verwendet.

Um noch sicherer eine vollständige Absorption zu erreichen, verwendet man zweckmäßig, wie angestellte Versuche ergaben, 3 Pipetten mit Cu₂Cl₂-Lösungen als Absorptionsmittel. Die erste und die zweite sind mit salzsaurer, die dritte mit ammoniakalischer Lösung gefüllt. Diese Art der Absorption gestattet ein längeres Arbeiten, wodurch die Lösungen besser ausgenutzt werden. Für ständige Gasuntersuchungen sind zwei von diesen Pipetten nach 15–20 Einzelbestimmungen frisch zu füllen und zwar so, daß die zweite Pipette, die mit salzsaurer Kupferchlorürlösung gefüllt ist, weiter, nun als erste Absorptionspipette, benutzt wird, während die Lösungen der anderen Pipetten erneuert werden. Die Hauptmenge des CO wird so von der an erster Stelle verwendeten älteren salzsauren Cu₂Cl₂-Lösung absorbiert, der Rest, bis auf jene durch den Partialdruckausgleich im Gasrest noch verbleibende Menge, wird von der frischen salzsauren Cu₂Cl₂-Lösung aufgenommen. Um nun auch noch die geringen von der Absorption verschont gebliebenen Kohlenoxydgasmengen zu absorbieren, wird die frische ammoniakalische Cu₂Cl₂-Lösung benutzt. Dadurch, daß von dieser stets nur die kleinsten Kohlenoxydgasmengen aufgenommen werden, ist es selbst nach längerem Gebrauche der Lösung schwer möglich, daß sie CO abgibt, wobei noch der Umstand in Betracht zu ziehen ist, daß der größte Teil des gebundenen CO oxydiert wird. Es bleibt nur zu beachten, daß bei Erneuerung der vor der ammoniakalischen Kupferchlorürlösung verwendeten salzsauren Lösung auch erstere immer gleichzeitig erneuert wird, um eventuelle Änderungen im Gleichgewichte, bei Verwendung einer frischen salzsauren und einer älteren ammoniakalischen Lösung zu vermeiden.

Wohl bedingt die Verwendung einer freies Ammoniak enthaltenden Absorptionsflüssigkeit eine nicht zu vernachlässigende Ammoniak-

dampfspannung, doch läßt sich diese, ohne nochmaliges Überleiten des Gases in eine mit salzsaurem Wasser gefüllten Gaspipette, einfach dadurch beseitigen, daß man als Sperrflüssigkeit in der Meßbürette mit Gas gesättigtes und mit Schwefelsäure oder Salzsäure schwach angesäuertes Wasser benutzt. Da das Gaslösungsvermögen der ammoniakalischen Cu₂Cl₂-Lösung besonders gegenüber Stickstoff ein großes ist, so sind frisch hergestellte Lösungen vorerst immer mit dem zu untersuchenden Gase zu sättigen, wie dies auch in allen Lehrbüchern angegeben ist. Nach angestellten Versuchen ist mitunter bereits die 2. Analyse richtig, ganz sicher und stets schon die 3. Analyse. Es ist hierbei natürlich unstatthaft, bei Einstellung einer frischen ammoniakalischen Lösung reines, mit salzsaurer Cu₂Cl₂-Lösung nicht vorbehandeltes und absorbiertes Gas oder reinen Stickstoff zur Sättigung ersterer Lösung zu verwenden, sondern die frische Lösung ist nur mit dem in der Folge mit dieser Lösung in Berührung zu kommenden Gas zu behandeln, und in den Absorptionen die gleiche Reihenfolge wie bei der richtigen Analyse einzuhalten. Es muß dadurch vermieden werden, daß größere Mengen CO und, im Falle man Stickstoff zur Sättigung verwendete, Stickstoff, von allem Anfang an der Lösung aufgenommen werden, da beim nachherigen normalen Arbeiten andere Gasverhältnisse vorhanden sind, wodurch Störung des Gleichgewichtes durch Abgabe von CO oder N eintreten könnte.

Von den zur Herstellung der ammoniakalischen Kupferchlorürlösung angegebenen Vorschriften eignet sich wegen der Einfachheit in der Darstellung und wegen ihrer Haltbarkeit jene, nach welcher man 200 g Cu₂Cl₂ mit 750 ccm einer 250 g NH₄Cl enthaltenden Lösung schüttelt und mit einem Drittel des Volumens Ammoniak, D. 0,910, versetzt. Zur Erhaltung der Wirksamkeit dieser Lösung setzt man in die Vorratslösung enthaltende Flasche eine bis zum Stöpsel reichende Kupferspirale oder ein zusammengerolltes Kupferdrahtnetz. Luftzutritt zur Lösung ist selbstverständlich zu vermeiden. Um mit den heute ziemlich teuren Kupferchlorürlösungen zu sparen, werden am besten Doppelpipetten nach Hempel mit besonderer, mit einem Ventilstab versehenen Füllvorrichtung nach Glöckel¹⁾ benutzt. Zum Luftabschluß dient bei diesen Pipetten Wasser, welches nach der Art der Cu₂Cl₂-Lösung mit wenig Salzsäure oder Ammoniak versetzt ist.

Wie im folgenden gezeigt werden wird, ist die Absorption des CO nach peinlicher Beachtung des Obenerwähnten eine praktisch vollständige, und es können nur sehr geringe innerhalb der technischen Gasanalysen gar nicht in Betracht kommende Kohlenoxydgasmengen unabsorbiert bleiben, Mengen, welche sich sicher unterhalb der zulässigen Fehlergrenze bei Gasabsorptionen bewegen. Durch die Verwendung von 3 Absorptionspipetten wird die Arbeit nicht verlängert, da sich ja wieder wegen der größeren Anzahl der Absorptionspipetten die Schütteldauer abkürzen läßt.

Um nicht absorbierte Kohlenoxydgasmengen direkt nachzuweisen, muß der Wasserstoff zunächst entfernt werden. Die Verbrennung gestattet nur einen indirekten Nachweis des CO, wobei noch auf die unten näher angegebenen Mängel der Verbrennung Rücksicht zu nehmen ist. Bei der fraktionierten Verbrennung verbrennt mit dem H₂ auch das CO, welches durch Bestimmung der daraus gebildeten CO₂ zwar direkt nachgewiesen werden kann; die Einhaltung bestimmter Temperaturen bei der Verbrennung jedoch macht das Verf. etwas umständlich. Der Umständlichkeit halber ist auch die Methode der Oxydation des CO mittels auf 160° erhitzten Jodpentoxyds und Bestimmung der gebildeten CO₂ schwer anzuempfehlen.

Am besten eignet sich der Einfachheit und Schnelligkeit wegen hierzu die direkte Absorption des H₂ nach Paa l und Hartmann²⁾ mit Palladiumsol-Natriumpikratlösung und Verbrennung der im Gasreste danach noch befindlichen brennbaren Gasbestandteile. Diese Methode der Wasserstoffabsorption dürfte ihrer Kostspieligkeit wegen heute in der technischen Praxis wenig Anwendung gefunden haben, doch soll an dieser Stelle erwähnt werden, daß sie zu den besten absorptiometrischen Gasanalysenmethoden gehört und dem Analytiker ohne Schwierigkeiten ermöglicht, den Wasser-

¹⁾ Angew. Chem. 24, 898 [1911]; 26, I, 616 [1913].

²⁾ Paa l und Hartmann, Ber. 43, 243 [1910].

stoff in der ganzen Gasmenge direkt zu bestimmen. Betreffs der Durchführung dieser Methode sei auf die Arbeit von O. Brunck³⁾ hingewiesen. Die Methode eignet sich neben dem Nachweis vollständiger CO-Gasabsorption auch noch zur Kontrolle der richtigen Wasserstoff- und Methanbestimmung durch Verbrennung. CO wie auch CH₄ werden von der Palladiumsol-Natriumpikratlösung nicht verändert und nicht absorbiert, es müssen sich daher von Cu₂Cl₂-Lösung nicht absorbierte Kohlenoxydgasmengen bei der Absorption des H₂ nachfolgenden Verbrennung des Methans, aus der Verschiedenheit der durch die Verbrennung des CH₄ zu erhaltenden Volumina aus Kontraktion und CO₂-Absorption ergeben⁴⁾. Im Laufe der angestellten Versuche konnte nun tatsächlich festgestellt werden, daß CO nach dem oben angegebenen Verfahren vollständig absorbiert wurde. Selbst nach der 15. Analyse, bei welcher stets dieselben Cu₂Cl₂-Lösungen verwendet wurden, war die bei der Verbrennung des Methans sich gebildete Kohlensäuremenge nur um 0,2 ccm höher, als nach der Kontraktion zu erwarten gewesen wäre. Seltener war die Kohlensäuremenge etwas größer, doch überstieg sie nie 0,4 ccm, bei Verwendung der ganzen ursprünglich abgemessenen Gasmenge von 100 ccm, welche Menge wohl als die größte nicht absorbierte CO-Gasmenge angesehen werden kann.

Es konnte nun bei den Kohlenoxydbestimmungen beobachtet werden, daß die Werte für Wasserstoff, welche durch Absorption ermittelt wurden, stets niedriger waren als die, welche man durch Verbrennung in der Explosionspipette nach Zusatz von Sauerstoff, bei nachgewiesener vollständiger CO-Absorption erhielt. Der Grund dafür war nicht schwer zu finden, um so mehr als bei der Explosion das Entstehen von braunen Dämpfen bemerkt wurde. Es verbrannte neben Methan und Wasserstoff auch Stickstoff, wobei das entstandene NO mit überschüssigem O₂ sich zu NO₂ vereinigte, welches wiederum mit dem durch die Verbrennung aus dem H₂ und CH₄ gebildeten Wasser Salpetersäure bildete⁵⁾. Durch den dadurch entstandenen Sauerstoffmehrerbrauch und damit sich ergebender höherer Kontraktion wurde ein höherer Wasserstoffgehalt bei der Bestimmung desselben durch Explosion vorgetäuscht. In der Folge wurde der Übelstand dadurch fast vollständig behoben, daß zur Wasserstoff- und Methanbestimmung durch Explosion, wie schon in den Lehrbüchern aus diesem Grunde vorgeschlagen, nur die Hälfte des nach der Kohlenoxydabsorption übrig bleibenden Gasrestes verwendet wurde. Statt Sauerstoff wurde die entsprechende Menge Luft zugesetzt. Folgendes Beispiel einer Generatorgas-(Mischgas-)analyse möge als Beleg angeführt sein:

I. Verwendete Gasmenge: 100 ccm

CO ₂ = 3,0%,	
32,8	
3,0	
CO = 29,8%,	Absorption mit 2 saizs. und
	1 amm. Cu ₂ Cl ₂ -Lösung.
47,0	
— 32,8	
H ₂ = 14,2%,	Absorption mit Palladiumsol-
	Na-Pikratlösung.
CH ₄ = 2,0%,	Kontraktion = 4,0 ccm (durch
	Explosion des ganzen Gas-
	restes nach Verdünnung mit
	Luft).
N = Rest.	

II. Dasselbe Gas, CO durch Absorption wie oben, H₂ und CH₄ durch Verbrennung des ganzen Gasrestes nach Zusatz von 15 ccm Sauerstoff in der Explosionspipette bestimmt.

Verwendete Gasmenge:

100 ccm

CO ₂ = 3,0%,	
CO = 29,8%,	Stand vor der Verbrennung: 0,0 ccm
	Stand nach der Verbrennung: 27,2 „
H ₂ = 15,5%,	Gesamtkontraktion = 27,2 ccm
	CO ₂ aus CH ₄ = 2,0 ccm — 4,0 „
CH ₄ = 2,0%,	Kontraktion für H ₂ = 23,2 · 2/3 = 15,5% H ₂
	Nach der Verbrennung restlicher O ₂ = 3,0 ccm.

³⁾ Brunck, Chem.-Ztg. 34, 1313 und 1331 [1910].

⁴⁾ Bei Abwesenheit von ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

⁵⁾ Die Lösung erfolgt nach den Gleichungen: 2 NO₂ + H₂O = HNO₃ + HNO₂; 3 NO₂ + H₂O = 2 HNO₃ + NO.

⁶⁾ Ungesättigte Kohlenwasserstoffe waren in dem Gase in nur sehr geringen Mengen (0,1%) enthalten.

III. Wie II, nur wurde zur Verbrennung der halbe Gasrest verwendet; statt Sauerstoff wurde Luft zugesetzt.

Verwendete Gasmenge:

100 ccm

CO ₂ = 3,0%,	
CO = 29,7%,	Stand vor der Verbrennung: 10,0 ccm
	Stand nach der Verbrennung: 22,4 „
H ₂ = 13,9%,	Gesamtkontraktion = 12,4 ccm
	CO ₂ aus CH ₄ , 1 ccm — 2,0 „
CH ₄ = 2,0%,	Kontraktion für H ₂ = 10,4 ccm
	10,4 × 2/3 = 6,93 × 2 = 13,87.

Wie aus der Analyse II ersichtlich ist, hat bei der Verbrennung ein größerer Sauerstoffverbrauch stattgefunden. Derselbe sollte nach Analyse I, 2 · 2,0(CH₄) + 1/2 · 14,2(H₂) = 11,1 ccm betragen, während nach II, 12,0 ccm O₂ verbraucht wurden. Der größere Sauerstoffverbrauch, die größere Kontraktion sowie das Beobachten von braunen Dämpfen begründen die Mitverbrennung von N, um so mehr als vollständige Absorption von CO-Gas vor der Verbrennung, wie die angeführten Analysenbeispiele zeigen, stattgefunden hat. Aus diesen Beispielen ist deshalb auch zu ersehen, daß man nicht immer aus einem Sauerstoffmehrerbrauch bei der Verbrennung auf unvollständige Absorption einiger vor der Verbrennung absorptionsmetrisch bestimmter brennbarer Gasbestandteile schließen darf.

Mit vorstehendem wurde im wesentlichen nichts Neues gebracht, denn schon Bunsen⁷⁾ wies auf die Möglichkeit der Mitverbrennung von N hin und ermittelte, behufs Vermeidung dieser Mitverbrennung, eine 3–4 fache Verdünnung der brennbaren Gasbestandteile mit nicht brennbaren Gasen. Während nun diese Vorsichtsmaßregel für die Verbrennung von H₂ und CH₄, wie auch an vorstehendem Beispiel III zu sehen ist, genügt, um die Mitverbrennung von N fast vollständig zu verhindern, kann man bei der gemeinsamen Verbrennung von CO, H₂ und CH₄ zu keinem richtigen Resultat kommen. Es kann, wahrscheinlich durch die erhöhte Explosionswirkung, trotz der angegebenen Verdünnung, die Mitverbrennung von N nicht verhindert werden. Wird überschüssiger Sauerstoff zur Verbrennung verwendet, so kann man die Anwesenheit von braunen NO₂-Dämpfen nach der Zündung mit freiem Auge beobachten; auch durch den Geruch können die gebildeten Stickstoff-Sauerstoffverbindungen nachgewiesen werden. Bei Anwendung von Luft zur Verbrennung bildet sich zu Anfang NO (wie oben), welches nur teilweise in NO₂ bzw. in Salpetersäure wegen der geringeren Menge vorhandenen überschüssigen Sauerstoffes übergehen kann. Bei durchwegs allen Verbrennungen konnte die Salpetersäure im kondensierten flüssigen Teile, nach Trennung von Quecksilber, mit Diphenylaminschwefelsäure in deutlichen Mengen nachgewiesen werden. Der direkte Nachweis des gebildeten Stickoxydes war, da noch stets Sauerstoff in größerer oder geringerer Menge vorhanden war, schwer durchzuführen, doch gestattete eine einfache Nachrechnung aus durch Absorption richtig ermittelten Werten die Feststellung von NO und NO₂. Bekanntlich werden die Werte von CO, H₂ und CH₄ nach der gemeinsamen Verbrennung aus der beobachteten Kontraktion V_c, der gebildeten Menge CO₂ V_k und des zur Verbrennung notwendigen Sauerstoffes V₀ berechnet.

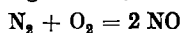
Es ist nun klar, daß, falls bei der Verbrennung N mitverbrennt, in erster Linie ein größerer Sauerstoffverbrauch und durch die Bildung von Salpetersäure eine größere Kontraktion zu beobachten sein wird, was schon oben einmal ausgeführt worden ist. Nur die aus dem CO und CH₄ sich gebildete CO₂-Menge bleibt unverändert und bleibt von den Nebenreaktionen unbeeinflusst. Nun können aus den durch Absorption von CO und H₂ und Verbrennung des Methans ermittelten richtigen Werten die Größen V_c, V_k und V₀ nach den Bunsenschen Formeln berechnet werden. Ist x das CO, y das CH₄ und z der H₂ so ist:

$$\begin{aligned} V_c &= \frac{1}{2}x + 2y + \frac{3}{2}z = \text{Gesamtkontraktion,} \\ V_k &= x + y = \text{Kohlendioxyd,} \\ V_0 &= \frac{1}{2}x + 2y + \frac{1}{2}z = \text{für die Verbrennung nötiger Sauerstoff.} \end{aligned}$$

Bei der Analyse desselben Gases, wobei CO, H₂ und CH₄ durch Verbrennung bestimmt werden, müßte man bei richtiger und vollständig einwandfreier Verbrennung dieselben Werte für V_c, V_k und V₀ erhalten. Die zur Absorption der CO₂ zu verwendende Lauge absorbiert kein NO; NO₂ und Salpetersäure lösen sich im Wasser, bevor noch CO₂ absorbiert wird. Für den Fall daß sich nur NO ge-

⁷⁾ Hempel, Gasanalytische Methoden, S. 101–102.

bildet hat, kann nur V_0 verändert sein, für V_c erhält man den richtigen Wert,



1 Vol. + 1 Vol. = 2 Vol., da trotz NO-Bildung am Gasvolumen

nichts geändert wird. NO_2 - bzw. Salpetersäurebildung ändert V_0 wie auch V_c , da durch Lösung bzw. Kondensation dieser Produkte neben O-Verbrauch auch eine Gasverminderung, somit eine größere Kontraktion eintritt.

Von den vielen angestellten Versuchen, bei welchen in fast keinem Falle eine Übereinstimmung der durch Absorption ermittelten und der durch gemeinsame Verbrennung mittels Explosion erhaltenen Werte, selbst bei Anwendung des kleinsten zulässigen Gasvolumen, wobei man noch Gefahr lief, daß Ablesefehler sich vervielfachten, erreicht wurde, mögen zwei Beispiele die Unzuverlässigkeit der Bestimmung des CO , H_2 und CH_4 eines Gases durch Verbrennung in der Explosionspipette nach Zusatz von Luft oder Sauerstoff und Berechnung der Werte für CO , CH_4 und H_2 aus gebildeter Kontraktion, Kohlensäure und Sauerstoffverbrauch, beweisen.

Zur Berechnung dienten die bekannten Formeln:

$$x = 4/3 V_k + 1/3 V_c - V_0,$$

$$y = V_0 - 1/3(V_c + V_k),$$

$$z = V_c - V_0,$$

bei welchen x das CO , y das CH_4 und z den H_2 vorstellen. Als Grundlage für den Vergleich der Richtigkeit der durch die Verbrennung ermittelten Werte dienten die durch Absorption in der oben angegebenen Weise bestimmten Gasmengen.

Beispiel I.

a) Mischgasanalyse, bei welcher CO durch Absorption mit Cu_2Cl_2 -Lösung (3 Pipetten), H_2 durch Absorption mit Palladiumsol-Natriumpikratlösung und CH_4 durch Verbrennung des ganzen Gasrestes bestimmt wurden⁸⁾.

$CO_2 = 3,0\%$, Die Kontraktion bei der Verbrennung von CH_4
 $CO = 29,8\%$, betrug 4,0 ccm, das durch die Verbrennung ge-
 $CH_4 = 2,0\%$, bildete CO_2 -Volumen 2,0 ccm, es war daher die
 $H_2 = 14,2\%$. CO - und H_2 -Absorption richtig.

b) Verbrennung von 25 ccm desselben Gases nach Absorption von CO_2 mit Lauge und nach Zusatz von 15,6 ccm Sauerstoff und 5—10 ccm Knallgas;

$$\begin{array}{ll} V_c = 11,3 & \text{Daraus berechnet sich } x = CO = 6,17 \cdot 4 = 24,6\% \\ V_k = 8,0 & \text{,, ,, ,, } y = CH_4 = 1,87 \cdot 4 = 7,48\% \\ V_0 = 8,3 & \text{,, ,, ,, } z = H_2 = 3,0 \cdot 4 = 12,0\% \\ & CO_2 = 0,8 \cdot 4 = 3,2\% \end{array}$$

c) Wie b), nur wurden statt Sauerstoff 75,8 ccm Luft, entsprechend 15,9 ccm Sauerstoff zugesetzt.

$$\begin{array}{ll} V_c = 9,8 & \text{demnach ist: } x = CO = 7,0 \cdot 4 = 28,0\% \\ V_k = 7,9 & y = CH_4 = 0,9 \cdot 4 = 3,6\% \\ V_0 = 6,8 & z = H_2 = 3,0 \cdot 4 = 12,0\% \\ & CO_2 = 0,8 \cdot 4 = 3,2\% \end{array}$$

d) Zur Verbrennung dienten 33,3 ccm (1/3 von 100 ccm) desselben Gases, welches nach Absorption des CO_2 mit 67,7 ccm Luft und 5—10 ccm Knallgas versetzt wurde.

$$\begin{array}{ll} V_c = 13,6 & \text{demnach ist: } x = CO = 9,73 \cdot 3 = 29,19\% \\ V_k = 10,8 & y = CH_4 = 1,07 \cdot 3 = 3,21\% \\ V_0 = 9,2 & z = H_2 = 4,4 \cdot 3 = 13,2\% \\ & CO_2 = 1,0 \cdot 3 = 3,0\% \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Durch Berechnung nach der Formel: } V_c = 1/2 x + 2 y + 3/2 z \\ V_k = x + y \\ V_0 = 1/2 x + 2 y + 1/2 z \end{array}$$

aus den nach a) ermittelten Werten für CO , CH_4 und H_2 wurden die richtigen Größen für

$$\begin{array}{ll} V_c = 10,05 & \text{(bei Verbrennung von 25,0 ccm Gas)} \\ V_k = 7,95 & \text{,, ,, ,, 25,0 ,, ,,} \\ V_0 = 6,5 & \text{,, ,, ,, 25,0 ,, ,,} \end{array}$$

und

$$\begin{array}{ll} V_c = 13,4 & \text{,, ,, ,, 33,3 ,, ,,} \\ V_k = 10,6 & \text{,, ,, ,, 33,3 ,, ,,} \\ V_0 = 8,7 & \text{,, ,, ,, 33,3 ,, ,,} \end{array}$$

⁸⁾ Es seien der kürzeren Form halber gleich die Resultate angeführt.

bestimmt. Wie aus dem Vergleiche dieser Zahlen mit jenen bei der tatsächlichen Verbrennung erhaltenen zu ersehen ist, fand beispielsweise b) Bildung von Salpetersäure statt, was aus der größeren Kontraktion V_c und dem größeren Sauerstoffverbrauch V_0 zu ersehen ist. Das CO_2 -Volumen V_k ist dasselbe (aus Absorption errechnet und durch Verbrennung ermittelt). Bei c) erfolgte scheinbar nur die Bildung von NO , trotz eines Sauerstoffüberschusses, was durch Bildung eines Gleichgewichtes zwischen NO , N und O zu erklären wäre, da nur der Sauerstoffverbrauch V_0 ein größerer ist. V_k ist auch hier gleich dem aus der Absorption errechneten Wert. Bei d) bildete sich auch nur NO , was sich wieder aus dem größeren Sauerstoffverbrauch ergibt. Daß V_c und V_k hier um 0,2 zu groß sind, dürfte auf Ablesefehler zurückzuführen sein. Aus der Gleichheit von V_k bei allen Verbrennungen gegenüber dem aus a) berechneten ist die vollständige Absorption von CO mit Cu_2Cl_2 -Lösung ebenfalls erwiesen. Die Verbrennung des Gases ohne Zusatz von Knallgas ist nur bei Anwendung einer größeren Menge des Gases (von 30,0 ccm an) möglich. NO -Bildung findet aber auch hier statt, wie an folgendem Beispiel gezeigt wird:

Beispiel II.

$$\begin{array}{ll} a) CO_2 = 3,6\% \\ CO = 29,4\% \\ CH_4 = 1,9\% & \text{Kontraktion 3,8 ccm, } CO_2\text{-Volumen 1,9 ccm.} \\ H_2 = 14,0\% \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \text{Daraus berechnet } V_c = 13,2 & \text{(für 33,3 ccm); 9,9 (für 25 ccm Gas)} \\ V_k = 10,4 & \text{,, 33,3 ,, 7,83 ,, 25 ,, ,,} \\ V_0 = 8,5 & \text{,, 33,3 ,, 6,4 ,, 25 ,, ,,} \end{array}$$

b) Verbrennung von 25,0 ccm Gas nach Zusatz von 65,7 ccm Luft, entsprechend 13,8 ccm Sauerstoff und einigen ccm Knallgas:

$$\begin{array}{ll} V_c = 9,9 & \text{daraus } x = CO = 7,03 \cdot 4 = 28,12\% \\ V_k = 7,9 & y = CH_4 = 0,87 \cdot 4 = 3,48\% \\ V_0 = 6,8 & z = H_2 = 3,1 \cdot 4 = 12,4\% \\ & CO_2 = 0,8 \cdot 4 = 3,2\% \end{array}$$

c) Angewendet 33,3 ccm Gas. Nach Absorption von CO_2 , zugesetzt 67,5 ccm Luft entsprechend 14,18 ccm Sauerstoff. Knallgas wurde nicht zugesetzt:

$$\begin{array}{ll} V_c = 13,0 & \text{daraus } x = CO = 9,363 = 28,08\% \\ V_k = 10,3 & x = CH_4 = 0,933 = 2,79\% \\ V_0 = 8,7 & z = H_2 = 4,33 = 12,9\% \\ & CO_2 = 1,33 = 3,9\% \end{array}$$

Bei b) ist die Bildung von NO zu konstatieren, ebenso bei c), jedoch in geringeren Mengen. Bei diesen sowie auch im vorigen Beispiel ist auch der Einfluß der Anwendung von Teilvolumina nach Entstehen von sonst unbedeutenden Ablesefehlern auf die Resultate zu ersehen.

Vorstehende Ausführungen beziehen sich nur auf die Verbrennung von Gasgemischen nach Zusatz von Luft und gegebenenfalls Knallgas in der Explosionspipette. Inwieweit Fehler bei der Verbrennung von Gasgemischen in der Drehschmidtschen Platincapillare oder in der Quarzglasapillare entstehen können, muß noch näher untersucht werden. Nach den bis jetzt gemachten Erfahrungen scheinen größere Übelstände nicht bemerkt worden zu sein.

Zusammenfassung:

Es wird nachgewiesen, daß nach Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen die Absorption des Kohlenoxyds mittels Kupferchlorür eine vollständige ist. Im weiteren wird auf die Unzuverlässigkeit der Bestimmung von Gasgemischen durch Verbrennung in der Explosionspipette hingewiesen und es wird versucht, die Art der bei der Verbrennung sich gebildeten Stickstoff-Sauerstoffverbindungen neben dem qualitativen Nachweis durch Rechnung aus durch Absorption ermittelten einwandfreien Werten festzustellen.

[A. 60.]